

JO 1115820

MAY 1989

89-175920/24 E31 L03 CENG 30.10.87 CENTRAL GLASS KK *JO 1115-820-A 30.10.87-JP-273105 (09.05.89) C01g-01/02 C01g-33 C01g-35 Niobium hydroxide or tantalum hydroxide prodn. - by adding fluoride aq. soln. or oxalate aq. soln. of niobium or tantalum to alkali aq. soln. contg. carbon di:oxide C89-077841	hgw E(35-N) L(2-A2, 2-G7)
<p>Fluoride aq. soln. or oxalate aq. soln. of niobium or tantalum is added to an alkali aq. soln. contg. CO₂, so that mole ratio of CO₂/Nb or CO₂/Ta might be 0.1-3.0. Niobium hydroxide or tantalum hydroxide is crystallised at a pH of at least 8 (pref. 8.5-11.5).</p> <p>USE/ADVANTAGE - The niobium hydroxide or tantalum hydroxide is useful for raw materials of wet method synthesis of electronic material, and prodn. of oxide. Fluorine content of the hydroxide is minimal, i.e. up to 200 ppm. By washing the hydroxide, its fluorine content can be lowered up to 50 ppm. Also the hydroxide has good filtration property. (4pp Dwg.No.0/0)</p>	

© 1989 DERWENT PUBLICATIONS LTD.
128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England
US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,
Suite 303, McLean, VA22101, USA
Unauthorised copying of this abstract not permitted.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-115820

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成1年(1989)5月9日
C 01 G 1/02 7202-4G
// C 01 G 33/00 A-7202-4G
35/00 D-7202-4G 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 水酸化ニオブまたは水酸化タンタルの製造方法

⑯ 特 願 昭62-273105

⑰ 出 願 昭62(1987)10月30日

⑱ 発 明 者 佐々木 広美 山口県宇部市厚南区大字際波677-8

⑱ 発 明 者 田 中 正 山口県宇部市草江1丁目2-18-303

⑱ 発 明 者 宗 野 靖 山口県宇部市厚南区大字際波269-5

⑲ 出 願 人 セントラル硝子株式会 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
社

⑳ 代 理 人 弁理士 坂本 栄一

明 細 書

1. 発明の名称

水酸化ニオブまたは水酸化タンタルの製造方法

2. 特許請求の範囲

CO₂を含有させたアルカリ水溶液に、CO₂/Nb
またはCO₂/Taのモル比が0.1-3.0になるよう
に、ニオブまたはタンタルのフッ化物水溶液ま
たはシュウ酸塩水溶液を添加し、PH8以上で晶
出させることを特徴とする水酸化ニオブまたは
水酸化タンタルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、改良された水酸化ニオブまたは水
酸化タンタルの製造方法に関し、さらに詳しく
は、電子材料の湿式合成用の原料および酸化物
製造用の原料として好適な、フッ素含有量の少
ない水酸化ニオブまたは水酸化タンタルの製造
方法に関する。

〔従来の技術〕

酸化ニオブまたは酸化タンタルは、金属ニオ

ブまたは金属タンタル、炭化ニオブ、炭化タン
タルなどの原料や、光学レンズ用添加剤、電子
材料用原料などに使用され、原料として高純度
品の要請が高まっている。一般に、酸化ニオブ
または酸化タンタルは、原料鉱石を公知の方法
に従ってフッ酸で分解し、ニオブまたはタンタ
ルのフッ化物錯塩溶液にアンモニアなどのアル
カリを加えて、金属水酸化物を沈殿させ、これ
を乾燥、焼成することによって金属酸化物が得
られる。しかし、上記の方法では、フッ素分が
多く残留する。また、ニオブまたはタンタルの
水酸化物は、普通の方法では非常に酸鹼である
ため、濾過、乾燥などの工程が複雑となり、高
価な設備を要するという問題点があった。

これらの問題点を改善する方法として、特公
昭49-30354号公報では、ニオブまたはタンタル
のフッ化物錯塩溶液に炭酸アンモニウムまたは
重炭酸アンモニウムを添加し、ついで加熱して
得られる沈殿物を常法に従って焼成処理するこ
とを特徴とする、濾過性のよい水酸化ニオブま

たは水酸化タンタルの製造方法が開示されている。しかし、この方法においては、濾過性は改善され、フッ素含有量も減少してはいるものの、湿式処理段階では依然として数%のフッ素が含まれている。

一方、特開昭51-10197号公報では、フッ化ニオブまたはフッ化タンタル水溶液をアンモニアと反応させて水酸化物を得る際、PH9以上の条件で処理することにより、前記水酸化物中のフッ素を除去することとを特徴とする水酸化ニオブまたは水酸化タンタルの製造方法が開示されている。この方法においては、フッ素含有量が0.6%まで低下しているが、水酸化物の粒子は微細で沈降しにくく、また余りPHの高い領域で晶出を行った場合、多量の希アンモニア水が排出されることになり経済的でない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

このように、フッ素を含有するフッ化ニオブまたはシュウ化ニオブの水溶液から水酸化物を品出させる場合、酸性サイドでは粒子内にフッ

素が含まれているため残留するフッ素量は殆ど変わらず、アルカリサイドでは洗浄によりフッ素量は減少するものの、生成物が微細でゲル状となるため、洗浄自体が非常に難しくなる。

本発明は、このような問題点を解決するために、アルカリサイドで晶出し、かつ濾過性のよい粒子を製造することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

上記目的を達成するため、本発明者らは鋭意検討を行った結果、 CO_2 を含有させたアルカリ水溶液を用い、この溶液にニオブまたはタンタルのフッ化物水溶液またはシュウ酸塩水溶液を添加して、常にアルカリ性に溶液を保ちながら水酸化物を品出させることにより、沈降洗浄し易く粒子中のフッ素含有量が200ppm以下と非常に少ない水酸化ニオブまたは水酸化タンタルが得られることを見だし、本発明に到達したものである。

すなわち本発明は、 CO_2 を含有させたアルカリ水溶液に、 CO_2/Nb または CO_2/Ta のモル比

が0.1-3.0になるように、ニオブまたはタンタルのフッ化物水溶液またはシュウ酸塩水溶液を添加し、PH8以上で品出させることを特徴とする水酸化ニオブまたは水酸化タンタルの製造方法である。

本発明は、バッチ法および半連続法の何れでも実施することが可能である。

半連続法においては、 CO_2 を含有させたアルカリ水溶液に、 CO_2/Nb または CO_2/Ta のモル比が0.1-3.0になるようにニオブまたはタンタルのフッ化物またはシュウ酸塩の水溶液とアルカリ水溶液を同時に添加する。この方法においては、初期のPHを自由に設定できるとともに、PHの変動を最小限におさえることができるので均一で濾過性のよい粒子となる。

一方、バッチ法においては、 CO_2 を含有させたアルカリ水溶液に、 CO_2/Nb または CO_2/Ta のモル比が0.1-3.0になるようにニオブまたはタンタルのフッ化物またはシュウ酸塩の水溶液を添加して、PH8以上で水酸化物の晶出を行う。

この場合は、始め水溶液のPHは高く、反応するに従ってPHが下がってくるため、粒子の均一性については半連続法と多少差があるが、膜フッ素の効果はほとんど変わらない。

ここで、PH8以上で膜フッ素の効果が上がる理由の1つとして、例えば酸性サイドでニオブとフッ素は強く結合して $(\text{NH}_4)\text{NbOF}_6$ などが生成していると考えられ、このような化合物がアルカリサイドでは分解して、フッ素イオンになるためと考えられる。

また、アルカリ溶液中で、 CO_2 を含んだ場合水酸化物の溶解度が上がり、また晶出速度も減少するため水酸化物がゆっくり晶出し、粒子が大きくなると考えられる。この際、添加溶液が十分に分散して局部的に酸性にならないよう、添加速度、および攪拌速度に充分注意する必要がある。

本発明における CO_2 の吹き込み量は、 CO_2/Nb または CO_2/Ta のモル比で0.1-3.0、好ましくは0.2-2.0である。0.1以下では、粒子粗大化の

特開平1-115820(3)

効力はほとんどなく、3.0を越えた場合、水酸化ニオブまたは水酸化タンタルの溶解量が増加し、未晶出物の量が多くなるため経済的でなく好ましくない。

また、晶出時のPHは8以上であればよいが、余り高い値に設定した場合、アンモニア等のアルカリが多量に必要となるため経済的に不利であり、より好ましい範囲はPH8.5-11.5である。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明に係る実施例に限定されるものではない。

実施例 1

1ℓのテフロン容器にイオン交換水208.3gをとり、25wt%のアンモニア水98.0gを添加した後、CO₂ガス29.7gを吹き込み、CO₂含有アルカリ水溶液を作成した。この液を攪拌しながらCO₂/Nbのモル比が2.8になるようにフッ化ニオブ水溶液(Nb₂O₅換算10wt%)320gと25wt%のアンモニア水144gを同時に添加し、1時間で添加

分析を行った。この時のCO₂/Nbのモル比は1.0であり、晶出時のPHは9.5であった。このような処理の結果、得られた水酸化物中のフッ素含有量は150ppmであった。

実施例 4

イオン交換水244.8g、25wt%のアンモニア水70g、CO₂ガス21.2gでアルカリ水溶液の作成を行った他は実施例1と同じ条件で実験および分析を行った。この時のCO₂/Nbのモル比は2.0であり、晶出時のPHは9.5であった。このような処理の結果、得られた水酸化物中のフッ素含有量は95ppmであった。

実施例 5

イオン交換水384.0g、25wt%のアンモニア水85g、CO₂ガス10.6gでアルカリ水溶液を作成し、この溶液にフッ化ニオブ水溶液（濃度は実施例1と同じ）320gだけを添加し、実施例1と同様の方法で実験を行い、分析結果を得た。

この時のCO₂/Nbのモル比は1.0であり、晶出時のPHは9.0であった。このような処理の結果、

を終了し、粗粒状の水酸化ニオブを晶出させた。

この時のPHは9.5であった。

その後、この水酸化物を濾過洗浄し、120°Cで20時間乾燥し、フッ素の分析を行った。分析値は得られた水酸化ニオブをNb₂O₅の重量に換算し、フッ素はFとして計算した。この結果フッ素含有量は85ppmと非常に少なかった。

実施例 2

イオン交換水326.9g、25wt%のアンモニア水7g、CO₂ガス2.1gでアルカリ水溶液の作成を行った他は実施例1と同じ条件で実験および分析を行った。この時のCO₂/Nbのモル比は0.2であり、晶出時のPHは9.6であった。このような処理の結果、

得られた水酸化物中のフッ素含有量は190ppmであった。

実施例 3

イオン交換水290.0g、25wt%のアンモニア水35g、CO₂ガス10.6gでアルカリ水溶液の作成を行った他は実施例1と同じ条件で実験および

果、得られた水酸化物中のフッ素含有量は190ppmであった。

実施例 6

イオン交換水384.0g、25wt%のアンモニア水85g、CO₂ガス10.6gでアルカリ水溶液を作成し、この溶液に1.1%のフッ素を含有したシュウ酸ニオブ水溶液（濃度は実施例1と同じ）320gだけを添加し、実施例1と同様の方法で実験を行い、分析結果を得た。

この時のCO₂/Nbのモル比は1.0であり、晶出時のPHは9.0であった。このような処理の結果、得られた水酸化物中のフッ素含有量は80ppmであった。

実施例 7

100ℓダイライト槽にイオン交換水36.7kgをとり、25wt%のアンモニア水1.2kgを加えた後重炭酸アンモニウム（純度97wt%）1.4kgを加えて、CO₂含有アルカリ水溶液を作成した。

この液にフッ化ニオブ水溶液（濃度は実施例1と同じ）31.0kgと25wt%のアンモニア水7.1kg

を攪拌させつつ、同時に添加を行い、2時間で添加を終了させた。この時のPHは9.3であった。

この沈殿物を遠心分離機で濾過、分離し、実施例1と同様の方法で、フッ素の分析を行った。

この結果、フッ素含有量は160ppmであった。

さらに沈殿物を、20倍量のイオン交換水で洗浄したところ、フッ素含有量はさらに48ppmに減少した。

実施例 8

フッ化タングステン (Ta_2O_5 換算10wt%)を用い、実施例1と同様に実験を行い、水酸化タングステンを得た。実施例1と同様に分析を行ったところフッ素含有量は155ppmであった。また、晶出時のPHは9.5であった。

実施例 9

実施例8と同じフッ化タングステンを用い、実施例2とおなじ条件で実験を行ったところ、水酸化タングステン中のフッ素含有量は90ppmであった。

また、晶出時のPHは9.5であった。

実施例 10

これを80°Cに加熱して、6時間後に水酸化ニオブの晶出が完了した。これを実施例1と同様の条件で分析したところ、フッ素含有量は5%であった。また、晶出時のPHは7.3であった。

比較例 2

1ℓテフロン容器にフッ化ニオブ水溶液（濃度は比較例1と同じ）640gをとり、25wt%のアンモニア水をPHが7.8になるまで加え、水酸化ニオブを晶出させた。この時の、フッ素含有量は13.1%であった。

比較例 3

1ℓテフロン容器にイオン交換水336gをとり、フッ化ニオブ溶液（濃度は比較例1と同じ）320gと25wt%のアンモニア水144gを同時に添加し、よく攪拌しながら1時間かけて添加を終了した。晶出時のPH8.5である。この時のフッ素含有量は0.2%であった。

比較例 4

フッ化タングステン水溶液 (Ta_2O_5 換算5wt%)を用い、比較例1と同様な条件で実験を行った。

実施例8と同じフッ化タングステンを用い、実施例3とおなじ条件で実験を行ったところ、水酸化タングステン中のフッ素含有量は165ppmであった。また、晶出時のPHは9.0であった。

実施例 11

0.9%のフッ素を含有したシュウ酸タングステン溶液 (Ta_2O_5 換算10wt%)を用い、実施例4と同じ条件で実験を行った。水酸化タングステン中のフッ素含有量は70ppmであった。

また、晶出時のPHは9.0であった。

実施例 12

実施例8と同じフッ化タングステンを用い、実施例5とおなじ条件で実験を行ったところ、水酸化タングステン中のフッ素含有量は150ppmであった。また、晶出時のPHは9.0であった。

この水酸化物を実施例5と同様に洗浄したところ、フッ素含有量は41ppmに減少した。

比較例 1

1ℓテフロン容器にフッ化ニオブ水溶液 (Nb_2O_5 換算5wt%) 640gに炭酸アンモニウム 500gを加え

得られた水酸化タングステンのフッ素含有量は5.1%であった。晶出時のPHは、7.3である。

比較例 5

フッ化タングステン水溶液（濃度は比較例4とおなじ）を用い、比較例2と同様な条件で実験を行った。得られた水酸化タングステンのフッ素含有量は12.8%であり、晶出時のPHは、8.0である。

比較例 6

フッ化タングステン水溶液 (Ta_2O_5 換算10wt%)を用い、比較例2と同様な条件で実験を行った。得られた水酸化タングステンのフッ素含有量は9.0%であった。晶出時のPHは、9.0である。

〔発明の効果〕

本発明は以上のようにきわめて簡単な方法により、濾過性がよく、しかもフッ素含有量が200ppm以下という従来法に比べて格段にフッ素含有量の少ない水酸化ニオブまたは水酸化タングステンを得ることができ、前記水酸化物はさらに洗浄することにより、50ppm以下に低下せしめることができるという効果を奏する。